

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

S

345,546

From: Geist, Gary
Sent: Wednesday, May 09, 2001 10:54 AM
To: STIC-ILL

I would like a copy of the following references for 09/700,494:

1. Henne et al, Am. Chem. Soc. vol. 67, pp 918 and 919.
2. Bulletins de L'Academie Royale de Belgique - Class de Sciences (1902) p. 757

These are references printed on issued patent US 2,559,629. Thank you. Please deliver to CM1-8B19.

Any case pending 3 yrs handle special

Gary Geist

Supervisory Patent Examiner
Art Unit 1623
703-308-1701

COMPLETED

NO 5/9

nh
5/10
(ps)
NOS

BEST AVAILABLE COPY

ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE

U. S. G. & G. SURVEY.
LIBRARY AND ARCHIVES.

AUG 11 1902

Agg. No.
01455

BULLETIN

DE LA

CLASSE DES SCIENCES

1902



BRUXELLES

HAYES, IMPRIMEUR DE L'ACADÉMIE ROYALE DE BELGIQUE
Rue de Louvain, 412

1902

LIBRARY OF CONGRESS

AUG 14 1930

DUPLICATE

(730)

Action de quelques sels sur le chlorure de platine (4); par le Dr W. Oechsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier.

J'ai étudié l'action réductrice du sulfate manganoux, du sulfate uraneux et du chlorure manganoux, très purs, sur le chlorure platinique. Les observations ont duré six mois.

Sulfate manganoux. — Ce sel a été dissous dans une grande quantité d'eau, et la solution a été mélangée, volume à volume, avec une solution très étendue de chlorure platinique. La liqueur a été placée dans une salle obscure, puis exposée à la lumière diffuse; même au bout de plusieurs semaines, il ne se produit aucune réaction; à la lumière solaire, il s'est formé, lentement et progressivement, une faible quantité de chlorure platinique que j'ai caractérisé.

Sulfate uraneux. — Des solutions aqueuses étendues de chlorure platinique et de sulfate uraneux ont été mélangées volume à volume. Dans l'obscurité, il ne s'est rien produit; à la lumière diffuse, je n'ai vu apparaître aucune réaction, même au bout d'une quinzaine de jours. Par contre, aussitôt que la liqueur a été exposée à la grande lumière du soleil, le sulfate uraneux a été oxydé

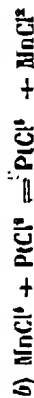
(4) Recherches faites à l'Institut de chimie de la Faculté des sciences de Montpellier.

(731)

à l'état de sulfate uranique, et celui-ci a été partiellement décomposé avec formation de sulfate basique, qui s'est rapidement précipité.

Chlorure manganoux. — Les expériences ont été conduites de la même manière; la liqueur a été abandonnée pendant six semaines dans l'obscurité, pendant le même laps de temps à la lumière diffuse, pendant trois mois à la lumière du soleil. Il ne s'est absolument rien précipité, et la liqueur, au bout de six mois, était aussi limpide qu'au premier jour.

J'ai donc été amené à penser qu'il s'était produit un état d'équilibre entre les deux réactions suivantes qui sont antagonistes :



Il me semble intéressant d'avoir à faire remarquer que le sulfate manganoux a agi plus énergiquement, dans ces expériences, que le chlorure du même métal.

Sur l'alcool bisulfuré; par Préd. Swarts, professeur à l'École du génie civil annexée à l'Université de Gand.

J'ai décrit dans une communication antérieure faite à l'Académie (*) le difluorobrométhane $\text{CHF}_2\text{-CH}_2\text{Br}$ et quelques composés qui s'y rattachent. J'ai annoncé dans ce travail que l'iododifluoréthane se laisse attaquer par

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique* (Classe des sciences), 1901, n° 7, pp. 383-414.

(732)

l'eau surchauffée en se transformant probablement en alcool bifuoré.

J'ai reconnu depuis qu'il est possible d'obtenir ce dernier aux dépens du difluorobrométhane, ce qui est beaucoup plus avantageux que de devoir passer par le dérivé iodé.

Le bromure de difluoréthyle est bien moins facilement attaqué que l'iode; aussi ai-je rencontré quelques difficultés avant de réussir à remplacer le brome par l'hydroxyle.

L'action de l'oxyde d'argent humide ne donne pas de bons résultats à cause de la formation de bromure d'argent qui enrobe l'oxyde encore inaltéré.

L'oxyde de magnésium ne convient guère non plus; l'attaque de la molécule est trop profonde et il se forme, à côté de produits de carbonisation, des composés analogues au caramel.

J'ai par contre obtenu de bons résultats avec l'oxyde jaune de mercure.

Le bromdifluoréthane est chauffé en tubes scellés avec une demi-molécule d'oxyde de mercure et une fois et demie à deux fois son poids d'eau. La réaction doit être faite entre des limites de température assez étroites. Au-dessous de 130°, la substitution du brome par l'hydroxyle se fait avec une lenteur telle que la transformation n'est pas appréciable; au-dessus de 180°, le côté fluoré de la molécule est attaqué par l'eau. La meilleure température est de 160°. Il faut alors trois jours de chauffe ininterrompue pour que tout l'oxyde de mercure soit transformé.

Les tubes doivent être choisis en un verre très résistant. Dans un but d'économie, j'avais employé au début de mes

(733)

recherches des tubes à niveau pour chaudières. Presque tous ont fait explosion. Il en fut de même pour des tubes dits « à sceller » tels qu'on les trouve chez la plupart des maisons allemandes. J'ai, au contraire, obtenu d'excellents résultats avec le *Verbundglas* de Scott. Plus de soixante tubes ont été chauffés sans que j'en aie perdu un seul.

Après refroidissement, on trouve les tubes remplis d'une belle cristallisation de bromure mercurique; on ne constate aucune pression à l'ouverture. Tout le bromdifluoréthane a disparu. Le contenu des tubes est transvasé dans un ballon et distillé au bain de glycérine.

La distillation commence à 90° et le thermomètre plongé dans la vapeur s'élève lentement jusque 100°. J'interromps alors la distillation; j'ai reconnu, en effet, qu'à partir de 100° on n'obtient plus que l'eau pure à la distillation.

J'ajoute, par petites portions, du carbonate de potassium au produit distillé jusqu'à ce qu'il y ait une certaine quantité de sel non dissous. L'alcool bifuoré se sépare sous forme d'un liquide plus léger que la solution saturée de carbonate de potasse. Le tout est agité avec de l'éther absolu (*) pendant plusieurs heures. Après décantation, la solution éthérée de l'alcool bifuoré est desséchée.

A cet effet, je l'agite avec du sulfate de cuivre anhydre pendant au moins deux jours. Le produit sec est ensuite rectifié.

Après que l'éther a distillé, le thermomètre monte à 90°

(*) Il est indispensable de se servir pour l'extraction d'un éther soigneusement débarrassé d'alcool éthylique, sinon il est impossible de séparer ce dernier de l'alcool bifuoré.

(733)

Le rendement de l'opération est bon, à condition que la température de chauffe n'ait pas été trop élevée. J'ai obtenu en produit brut, distillant de 90° à 97°, environ 90 % de la quantité théorique d'alcool. Les rectifications abaissent nécessairement le rendement d'une manière sensible.

Si la température de chauffe dépasse 180°, le côté fluore de la molécule est attaqué. Le verre des tubes se corrode fortement, le liquide brunit et l'on constate à l'ouverture un dégagement de gaz. La solution aqueuse possède une forte odeur de caramel et une saveur sucrée. Elle réduit la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal. Ces propriétés se comprennent aisément. Le côté fluoré de la molécule étant entamé, il doit se former de l'aldéhyde glycolique



qui, se condensant, forme des sucres, lesquels se décomposent partiellement à haute température. Cette réaction mériterait d'être poursuivie avec plus d'insistance; elle serait probablement beaucoup plus facile à exécuter en partant du tribrométhane. Comme son étude sort du cadre de ce travail, je n'y insisterai pas actuellement.

L'oxyde jaune de mercure, en présence de l'eau se comporte donc comme l'oxyde d'argent humide et vaut de l'hydroxyde mercurique. Cette similitude d'action me paraît trouver une explication très satisfaisante dans la théorie de l'ionisation. Ce sont d'ailleurs les considérations théoriques que je vais exposer qui m'ont guidé dans

(734)

et l'alcool biffleuré passé à la distillation entre 90° et 97°. Une petite portion du produit a un point d'ébullition inférieur à 93°. Le thermomètre s'élève ensuite lentement à 94°, 5, et la majeure partie de l'alcool distille entre 94°, 5 et 96°, 5, sans qu'il soit possible de reconnaître un point d'arrêt bien déterminé de la colonne thermométrique.

J'ai analysé une portion du liquide recueilli à 93°.

0gr,4749 de substance m'ont donné 0gr,5062 de CO_2 ,
soit 0gr,1381 C ou 29,07 %, et 0gr,2193 H_2O , soit 0gr,02436 H ou 5,34 %.

0gr,8832 de substance m'ont donné 0gr,8939 de CaF_2 ,
soit 0gr,4032 F ou 46,00 %.

Calculé pour $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_2\text{O}$.

	Théor.
C	29,27 %
H	4,90 %
F	46,00 %

La détermination de la densité de vapeur m'a donné des résultats normaux, confirmant les données analytiques.

Poids de substance.	Température.	Pression en millimètres de mercure.	Volume en c. c.	Densité.	Poids moléculaire déduit.
0gr,0843	40°	236,4	100	2,869	80,97

Poids moléculaire théorique : 81,81.

(736)
le choix de l'oxyde de mercure de préférence à un autre.

L'oxyde de mercure et l'oxyde d'argent en présence de l'eau se transforment partiellement en hydroxydes, qui sont des bases puissantes, c'est-à-dire fortement ionisées. La formation de ces hydroxydes n'est limitée que par la valeur du produit limite de solubilité des ions OH d'une part, Ag ou Hg d'autre part.

Or, quand l'hydroxyde réagit sur un éther haloïde, il se forme un sel haloïde de mercure ou d'argent. Dans le cas de ce dernier métal, le produit limite de solubilité des ions Cl, Br, I et Ag est très petit. L'ion métallique disparaît presque complètement de la solution et la formation d'une nouvelle quantité d'hydroxyde d'argent devient possible, ce qui permet à la substitution hydroxylique de continuer.

Il en est de même quand on emploie l'oxyde de mercure. La formation d'un sel haloïde de ce métal entraîne la disparition presque complète des ions Hg : on sait, en effet, que les sels haloïdes de mercure ne sont guère ionisés. Il en est surtout ainsi pour le bromure et l'iodure. L'hydroxyde de mercure pourra donc se reformer et assurer la substitution progressive de l'halogène par l'hydroxyle dans la combinaison organique. L'emploi de l'oxyde de mercure me semble même préférable à celui de l'oxyde d'argent, car il ne forme pas de sels insolubles qui entravent les contacts entre les substances réagissantes. Il est probable que l'oxyde de cadmium, dont les sels sont aussi fort peu ionisés en solution aqueuse, donnerait également de bons résultats. Je me propose de faire des recherches dans ce sens.

(737)
La difficulté de séparer un corps à point d'ébullition absolument fixe m'a fait supposer que le produit n'avait pas été suffisamment desséché.

Je l'ai dissous dans l'éther absolu et mis au contact pendant une semaine avec du carbonate de potasse fondu. Ce sel se dissout lentement et en petite quantité dans la solution éthérée de l'alcool.

L'éther fut distillé au bain-marie et le résidu rectifié dans le vide. Il bouillait entre 28° et 30° sous 30 millimètres de pression. Il resta dans le ballon un résidu sirupeux dont j'eurai l'occasion de reparler plus loin. L'alcool fut rectifié sous la pression atmosphérique entre 92° et 96° : le thermomètre prit deux positions à peu près fixes, d'abord entre 93° et 94°, ensuite entre 95°,5 et 96°.

Voici les données d'une opération effectuée sur 205 grammes d'alcool provenant de 250 grammes de produit brut.

3 grammes de	90° - 92°
30	92° - 92°,5
30	92°,5 - 93°,8
31	93°,8 - 94°,8
21	94°,8 - 95°,5
48	95°,5 - 96°
10	96° - 96°,5
193 grammes	

L'alcool bifluoré ne pouvant avoir qu'une formule, il ne saurait être question d'un mélange de deux isomères. La variation dans le point d'ébullition devait être due à la présence d'une petite quantité d'eau que l'agent dessiccateur ne parvint pas à enlever.

Pour déterminer laquelle des portions du produit dis-

(738)

elle représentait le corps le plus pur, j'ai pris la densité des diverses fractions du produit distillé.

Point d'ébullition.	Densité à + 17°.
92° - 93°,5	1,2746
93° 5 - 93°,8	1,2865
93°,8 - 94°,8	1,2954
94°,8 - 95°,5	1,3063
95°,5 - 96°	1,30839
96° - 96°,5	1,3066

Le liquide le plus dense est celui qui bout entre 93°,5 et 96°. C'est donc probablement le plus pur. S'il en est ainsi, c'est celui qui doit avoir le point de fusion le plus élevé. Pour contrôler ce fait, j'ai fait une série de déterminations du point de congélation sur les différents échantillons. L'alcool biftuoré est, en effet, facilement congelable à des températures voisines de — 30°, que l'on réalise aisément en ajoutant une quantité convenable d'anhydride carbonique solide à de l'acétone.

Les mesures ont été faites par le procédé de Beckmann. Le thermomètre était un thermomètre au toluol contrôlé donnant le cinquième de degré.

Le point de congélation du produit bouillant à 93°,5-96° est de — 28°,2; tous les autres ont un point de congélation inférieur, qui descend jusque — 34°. Je reviendrai plus loin sur la cryoscopie des mélanges d'alcool fluoré et d'eau.

L'alcool biftuoré pur est donc celui qui distille à 95°,5-96°, comme l'indiquent le maximum de densité et le point de congélation le plus élevé de cette fraction du liquide distillé.

L'alcool biftuoré est un liquide incolore; quand il est anhydre, il n'a pas d'odeur, mais, de même que l'alcool ordinaire, il devient odorant quand il contient une petite quantité d'eau. Son odeur rappelle tout à fait celle de

(739)

l'alcool éthylique, mais elle est moins prononcée. Sa saveur ressemble à s'y méprendre à celle de l'alcool ordinaire. Il est miscible en toutes proportions à l'eau et aux dissolvants organiques.

Sa densité est de 1,51852 à 14° 8, de 1,50850 à 17°, de 1,2819 à 35°,4, de 1,2199 à 73°,4.

Son indice de réfraction pour la raie H_α est de 1,5545 à 14° 8, ce qui lui donne une réfraction moléculaire de 12,851.

J'ai déterminé le point de congélation de mélanges d'eau et d'alcool biftuoré d'une part, d'alcool biftuoré et d'eau d'autre part.

Pour la première série d'expériences, les déterminations ont été faites à l'aide d'un thermomètre de Beckmann. L'échelle de cet instrument ne comportant pas un nombre suffisant de degrés, j'ai dû repérer la graduation à plusieurs reprises à l'aide d'un point de congélation connu. Voici les données de l'expérience :

Poids d'eau.	Poids d'alcool.	Pour cent d'alcool dans la solution.	Température de congélation.	Poids moléculaire déduit.
Gramm. 10,50	Gramm. 0	0	0°	—
—	1,0858	0,06	2,314	81,8
—	1,2140	11,04	2,740	85,2
—	1,3063	16,48	3,598	86,3
—	2,4355	18,91	5,275	89,2
—	3,3002	24,84	6,840	91,2
—	4,3965	29,13	8,376	92,7
—	5,2516	33,13	9,733	96,2
—	6,0660	36,77	10,738	99,5
—	7,4738	40,92	14,948	106,2
—	8,0375	48,18	19,032	113,6

(740)

On peut reconnaître à l'inspection de ce tableau que l'abaisssement du point de congélation est sensiblement proportionnel à la concentration de la solution en alcool : celui-ci présente un poids moléculaire normal à la concentration initiale de 9 %; ce poids moléculaire s'élève lentement avec la concentration, mais même avec une teneur de 45 %, on n'observe pas encore une association bien importante.

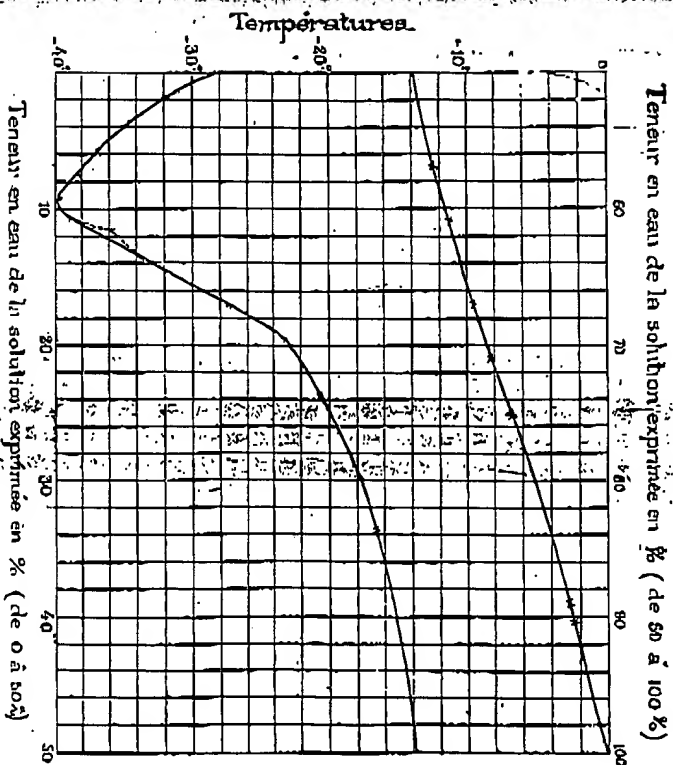
Je n'ai pu déterminer avec autant de précision les points de congélation de l'alcool aqueux, j'emploie d'un thermomètre de Beckmann étant impossible aux basses températures que j'avais à mesurer. Je me suis servi d'un thermomètre au toluol, gradué au cinquième de degré. Il n'importait pas, dans cette série d'expériences, d'établir avec une précision absolue la quantité d'eau ajoutée. Je l'ai mesurée à l'aide d'une pipette donnant exactement le centième de centimètre cube. Les erreurs que je pouvais faire en opérant ainsi ne sont pas plus fortes que celles qui résultent du défaut de précision du thermomètre.

Les résultats que je donne ci-dessous constituent l'ensemble de deux séries de mesures faites sur des quantités d'alcools différentes.

Alcool 400°/o.	Eau 0°/o.	Point de congélation - 38.3.
98.6	1.4	-31.4
98.06	1.94	-31.95
96.06	3.94	-34.7
94.2	5.80	-36.9
92.44	7.56	-38.2
90.72	9.28	-39.8
89.6	10.4	-38.95
88.27	11.73	-38.9
86.47	13.53	-38.7
82.8	17.20	-37.4
80.7	19.3	-33.4
76.25	23.75	-30.7
70.84	29.46	-17.8
66.15	33.85	-16.9
58.36	41.64	-14.9

(741)

Le tableau ci-dessous représente graphiquement les variations du point de congélation avec la concentration de la solution, suivant le mode de représentation adopté d'abord par M. Eard (*).



On peut reconnaître immédiatement que pour les concentrations en alcool inférieures à 70°, la courbe est très sensiblement une droite. Elle s'infléchit ensuite brusquement, et après une portion curviligne, on retrouve une courbe presque rectiligne qui amène le point de congélation près de son minimum. — 35e. 8. La courbe

(*) Ann. de chimie et de physique, 1.

(742)

présente là un point d'inflexion, le coefficient angulaire change de signe et la courbe se relève rapidement jusque — 28°,2, point de congélation de l'alcool bifuoré pur.

On sait que le minimum de température de congélation d'un mélange est le point de fusion du mélange eutectique, c'est-à-dire de la dissolution solide des deux corps l'un dans l'autre. Dans le cas qui nous occupe, ce mélange contient environ 9,28 % d'eau. Il correspond sensiblement à la formule $2C_2H_5F_{12}OH.H_2O$.

La chute brusque de la courbe vers ce point cryohydratique : à partir des concentrations en alcool supérieures à 70%, nous indique qu'au-dessus de cette concentration, l'alcool doit entrer en combinaison avec l'eau pour former un hydrate. S'il n'en était pas ainsi, la courbe des points de congélation devrait rester rectiligne ou même se relever si l'association de l'alcool devenait importante.

Cette association de l'alcool bifuoré se manifeste nécessairement dans les dissolvants associés, comme le benzol. Voici les données d'une série de déterminations cryoscopiques du poids moléculaire dans une solution benzolique.

Poids de benzol (P).	Température de congélation.	Poids d'alcool bifuoré dissous (S).	Poids moléculaire déduit $M = \frac{40 \times S}{P(T-t)}$
185,81	3°,720	—	—
—	2°,446	0,4154	4029
—	1°,77	0,8374	4374
—	1°,837	0,3108	1685
—	0°,872	2,013	2262

(745)

L'association de l'alcool bifuoré dans le benzol est moindre que celle de l'alcool éthylique à concentration moléculaire égale, comme le montre le petit tableau suivant (*) :

CONCENTRATION MOLECULAIRE (dans 100 grammes de benzol).		COEFFICIENT D'ASSOCIATION.	
Alcool bifuoré.	Alcool.	Alcool bifuoré.	Alcool.
0,0335	0,0336	4,23	4,33
0,0636	0,06	1,67	4,79
0,4035	0,0726	2,05	2,17
0,4600	0,123	2,16	2,78
	0,403		3,45

On sait que Ramsay et Shields (**) ont trouvé dans la mesure de la tension superficielle un moyen fort élégant de déterminer le coefficient d'association d'un corps liquide en l'absence de tout dissolvant.

(*) Les données relatives à l'alcool sont empruntées à Beckmann.

(Zeitschr. für physik. Chem., Bd II, S. 715.)

(**) Zeitschr. für physik. Chem., Bd XII, S. 433.

(744)

L'énergie superficielle moléculaire E_m donnée par la formule

$$E_m = S \times V_m^{\frac{1}{3}}$$

V_m étant le volume moléculaire apparent et S la tension superficielle, cette énergie moléculaire décroît avec la température, et sa dérivée par rapport à la température est constante chez les corps non associables et égale à 2.121, tandis qu'elle est toujours plus petite pour les corps associés. D'après Ramsay et Shields, le rapport de cette dérivée à la constante 2.121 permet de mesurer le coefficient d'association c :

$$c = \sqrt{\frac{2.121}{K}}$$

$$\text{Dans cette formule, } K = \frac{\Delta E_m}{\Delta t}$$

J'ai déterminé la tension superficielle de l'alcool bifuoré par le procédé simplifié des savants anglais. S'il n'est pas d'une rigueur absolue, il permet cependant de trouver le coefficient d'association avec une approximation suffisante. Les mesures ont été faites à 17°, 8, à 35°, 4 (vapeur d'éther) et à 78°, 4 (vapeur d'alcool éthylique).

Le tube capillaire que j'ai employé n'était pas exactement circulaire.

Sa section était régulièrement elliptique. Le grand axe avait 0^m,0218, le petit 0^m,0203.

(745)

Si

a est le grand axe de l'ellipse,
 b le petit axe,
 h la hauteur de la colonne liquide,

ces longueurs étant exprimées en centimètres,

d la densité,

la tension superficielle, mesurée en dynes, est égale à

$$S = \frac{g \cdot h \cdot a \cdot b / d}{\frac{3}{2}(a+b) - \sqrt{ab}}$$

Les données expérimentales que j'ai observées sont, à 17°, 8, 35°, 4 et 78°, 4 :

$T = 17^{\circ}, 8$	$T = 35^{\circ}, 4$	$T = 78^{\circ}, 4$
$a = 0^m, 0218$	—	—
$b = 0^m, 0203$	—	—
$d = 1,307$	1,282	1,219
4,80	4,415	3,92
$h = 4,595$	4,403	4,415
4,005	moy. 4,60	moy. 4,415
	4,42	3,92
		moy. 39,2

Les tensions superficielles qui s'en déduisent sont :

$$S_{m,p} = 31,019 \quad S_{m,l} = 39,301 \quad S_{v,l} = 24,105$$

L'énergie moléculaire superficielle est égale à

$$489,45 \quad 467,2 \quad 407,2 \quad \text{ergs}$$

La surface moléculaire $V_m^{\frac{1}{3}}$ est, en effet, de :

$$15,78 \quad 16,00 \quad 16,55 \quad \text{cm}^3$$

(746)

Nous tirons de ces données les valeurs de

$$\frac{\Delta \left(S, \frac{V^2}{\omega} \right)}{\Delta t} = K.$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}-\text{F}_2} = 1.263$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}-\text{SO}_2} = 1.407$$

Les coefficients d'association entre 17°, 8' et 35°, 4' et 35°, 4' et 78°, 4', que l'on trouve en se servant des valeurs trouvées pour K, sont respectivement de 1.679 et 1.507.

Il est à remarquer que l'association de l'alcool bifluoré à l'état de liquide pur est beaucoup moins forte que celle de l'alcool éthylique. Les valeurs de K sont pour ce dernier de 1.083 entre 16° et 46°, de 1.172 entre 46° et 78°; les coefficients d'association correspondants, de 2.74 et de 2.43.

Les mesures de tension superficielle m'ont donc donné à cet égard des résultats concordant avec ceux que m'avait fournis la cryoscopie.

La substitution de l'hydrogène par le fluor diminue donc la tendance à l'association. A première vue, ce fait paraît assez étrange. Nous savons combien les fluorures minéraux ont une tendance prononcée à s'associer en groupements complexes. Cependant, cette propriété de l'atome de fluor de se fixer à lui-même semble complètement perdue dans ses combinaisons organiques. Je n'ai jamais trouvé, parmi les nombreux composés fluorés que j'ai étudiés, un seul corps dont la densité de vapeur, le poids moléculaire déterminé par cryoscopie ou ébullio-

(747)

scopie fussent anormaux du fait de la présence de l'atome de fluor.

En outre, la substitution de l'hydrogène par le fluor augmente dans une forte proportion la tension superficielle de l'alcool.

A 20°, celle-ci est pour l'alcool de 22.03, tandis qu'elle est voisine de 31° pour l'alcool bifluoré.

Dans l'étude des propriétés chimiques de l'alcool bifluoré, j'ai recherché surtout celles qui devaient résulter de l'influence du groupement fortement négatif F_2 sur l'hydroxyle alcoolique.

L'activité chimique de l'hydrogène hydroxylique est sensiblement exaltée par la présence des deux atomes de fluor dans la chaîne hydrocarbonée. Aussi l'alcool bifluoré a-t-il un caractère acide beaucoup plus prononcé que les alcools primaires monovalents. On ne peut cependant pas le regarder comme un acide vrai.

Quand on ajoute de la soude caustique solide à de l'alcool bifluoré, on constate une élévation sensible de température et la soude se dissout. Comme je voulais éviter toute réaction secondaire sur l'angle fluoré de la molécule, j'ai pris soin d'éviter cette élévation de température et j'ai laissé la dissolution de la soude s'effectuer lentement à la température ordinaire.

Dans une expérience, j'ai ajouté à 10 grammes d'alcool bifluoré 3 grammes, soit un peu plus d'une demi-molécule-gramme, de soude caustique du sodium. Après dix jours, la soude était complètement dissoute, et il s'était formé un liquide extrêmement sirupeux.

Lorsqu'on ajoute à cette dissolution son volume d'éther absolu, il ne se produit qu'un léger trouble, mais il ne se sépare pas de solution concentrée de soude caustique.

(748)

Si l'on filtre et qu'au liquide filtré on ajoute maintenant de cinq à dix fois son volume d'éther absolu, on obtient un précipité cristallin très volumineux. Ce précipité doit être filtré dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec, puis desséché dans le vide. On recueille ainsi une poudre cristalline d'un blanc pur, déliquescence, constituée de difluor-alcoolate de sodium pur.

Je l'ai analysé en le transformant en chlorure de sodium dans un courant d'acide chlorhydrique pur. Le chlorure a été dosé ensuite par transformation en sulfate.

0gr,3401 de substance m'ont donné 0gr,2285 Na_2SO_4 ,
soit 0gr,07410 Na ou 21,82 %.

Calculé pour $\text{CHF}_2 - \text{CH}_2 - \text{ONa}$ Na 22,41 %.

On peut considérer ce résultat analytique comme très satisfaisant, étant donnée la grande altérabilité du produit à l'air.

Cet alcoolate est soluble dans l'alcool éthylique, dans un mélange d'éther et d'alcool bifluoré. Il est également soluble dans l'eau.

Cette dissolution aqueuse possède une saveur fortement alcaline et rougit par la phénolphthaléine. Il y a donc décomposition de l'alcoolate par l'eau.

Mais, inversement, une solution de soude caustique rougie par la phénolphthaléine se décolore quand on y ajoute une quantité suffisante d'alcool bifluoré. Il y a là un phénomène d'équilibre qui se déplace suivant les quantités relatives d'eau et d'alcool.

L'alcool bifluoré est donc beaucoup plus actif vis-à-vis des bases que l'alcool éthylique, dont on ne peut isoler l'alcoolate par l'action de la soude caustique sur l'alcool.

(749)

L'alcool bifluoré se combine très facilement à la chaux vive et à la strontiane à la température ordinaire. Ces deux bases augmentent énormément de volume quand on les introduit dans de l'alcool bifluoré pur et il se forme un composé cristallin qui n'est pas soluble dans l'alcool. Je ne suis pas parvenu à le dissoudre, même à 150°, et en opérant avec un très grand excès d'alcool. Il en résulte que je n'ai pu isoler un produit pur; il reste toujours de la chaux ou de la strontiane inaltérées, et comme leurs alcoolates ne sont solubles dans aucun dissolvant, il est impossible de les séparer des impuretés. Les résultats analytiques que j'ai obtenus m'ont toujours indiqué une proportion trop forte de chaux et se rapprochaient de ceux qu'aurait fournis un corps de la formule



L'alcoolate de calcium se décompose avec incandescence quand on le chauffe. Il augmente alors considérablement de volume et laisse un résidu de fluorure de calcium et de charbon. En même temps s'échappent des composés fluorés volatils que je n'ai pu examiner.

La formation de cet alcoolate à froid doit faire rejeter l'emploi de la chaux vive comme moyen de dessiccation de l'alcool bifluoré.

Le caractère légèrement basique de l'hydrogène alcoolique de l'alcool bifluoré est encore plus nettement mis en évidence par l'action de ce corps sur le carbonate de potassium fondu.

Comme j'ai déjà eu l'occasion de le signaler plus haut, le carbonate de potassium fondu se dissout dans l'alcool bifluoré, même si celui-ci est en solution étherée.

(780)

Cette dissolution éthérée laisse alors, après distillation dans le vide, un résidu sirupeux, soluble dans l'éther et qui, après plusieurs mois de séjour dans un exsiccateur à vide, finit par se prendre en cristaux extrêmement délicats de difluoracétate de potassium.

L'alcool bifuoré décompose donc le carbonate neutre de potassium. J'avais d'abord pensé que la formation de l'alcoolate était due à la présence d'une petite quantité de potasse caustique libre dans le carbonate employé.

L'analyse du carbonate m'a démontré que ce sel était pur; la formation de l'alcoolate ne pouvait donc provenir que d'une décomposition du carbonate.

Il ne se dégage pas d'anhydride carbonique dans cette réaction; il est fixé et transformé en bicarbonate qui n'est pas attaqué par l'alcool bifuoré, comme j'ai pu m'en assurer par des expériences directes. D'autre part, nous trouvons d'ailleurs en présence d'un phénomène réversible: l'alcoolate de potassium est décomposé par l'eau et l'anhydride carbonique avec formation de carbonate.

L'alcool fluoré se comporte donc comme un acide faible. J'ai essayé de déterminer sa conductibilité électrique en solution, à l'effet d'établir sa constante de dissociation, mais ces recherches n'ont guère donné de résultats. La conductibilité devait être très petite, car la cryoscopie d'une solution aqueuse à 9 % indiquait un poids moléculaire normal; la dissociation électrolytique était donc très faible.

J'ai trouvé comme conductibilité moléculaire d'une solution demi-normale 0.02, c'est-à-dire qu'elle est presque nulle. De plus, il n'est guère possible de faire des mesures exactes, la résistance de l'électrolyte dimi-

(781)

nuant avec une rapidité extraordinaire par suite de l'oxydation provoquée par le platine des électrodes. Après un jour de contact avec les électrodes, le courant passant, la résistance devient soixante fois plus faible et la solution présente une réaction nettement acide. On ne peut employer des électrodes polies; car, dans ces conditions le téléphone ne donne plus de minimum appréciable à cause des fortes résistances que l'on doit mesurer et les mesures perdent toute exactitude.

La valeur 0.02 donnée plus haut a été déterminée en établissant les résistances immédiatement après immersion des électrodes. Elle n'est, néanmoins, qu'une donnée approximative.

Pour établir une nouvelle comparaison entre l'alcool fluoré et l'alcool éthylique, j'ai établi la vitesse de saponification de l'acétate de difluoréthyle $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$. Cet éther se prépare très facilement par l'action du chlorure d'acétyle sur l'alcool. Celui-ci est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux. On laisse arriver goutte à goutte le chlorure d'acétyle, dont on prend un très léger excès. Il se produit une réaction fort vive; aussi le ballon doit-il être refroidi extérieurement. Quand le dégagement d'acide chlorhydrique a cessé, on chauffe au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique dissous, on laisse refroidir et l'on verse dans de l'eau salée. L'éther se sépare; on le lave avec une solution étendue de soude caustique et on le sèche sur du chlorure de calcium.

En rectifiant ensuite, on obtient l'acétate de difluoréthyle pur, qui bout à 406°. C'est un liquide incolore, peu soluble dans l'eau, d'une odeur qui rappelle tout à fait celle de l'acétate d'éthyle. Sa densité à 15° est de 1.1781.

(752)

Il ne se combine pas au chlorure de calcium, comme le fait l'acétate d'éthyle.

On sait que M. de Hemppine (*) et Löwenherz (**) ont déterminé la vitesse de saponification des éthers composés par l'acide chlorhydrique décime-normal. Ils sont arrivés à la conclusion que la nature de l'alcool a peu d'influence sur la vitesse de saponification. M. de Hemppine a trouvé les constantes de saponification respectivement égales à 0.001452, 0.001481, 0.001436 pour les acétates de méthyle, de propyle et d'éthyle à la température de 25°.

La concentration de l'acide décime-normal était prise comme unité, l'unité de temps était égale à cinq minutes.

M. de Hemppine avait établi au préalable la solubilité de l'éther dans l'acide chlorhydrique. Il employait une solution saturée d'éther et laissait la saponification diminuer progressivement le litre en litre. Il a donc appliqué la formule

$$K = \frac{1}{t} \lg \frac{C}{C-x},$$

C étant la concentration initiale en éther, x la quantité d'éther saponifié. J'ai préféré opérer à concentration constante; j'ai ajouté à l'acide chlorhydrique décime une quantité d'éther telle qu'il en restât une partie non dissoute à la fin de l'expérience. La concentration de l'éther reste

(*) *Zeitschr. für physik. Chem.*, Bd XIII, S. 594.
(**) *Ibid.*, Bd XV, S. 384.

(753)

ainsi constante et la formule donnant la constante de saponification se réduit à

$$K = \frac{C}{t} \lg \frac{C}{C-x}$$

on se détermine en titrant l'acide formé par la baryte.

J'ai opéré de la manière suivante :

Six tubes en verre d'Éna, soigneusement nettoyés à l'acide chromique et soumis au préalable pendant plusieurs jours à l'action de l'acide chlorhydrique étendu, furent fixés sur un tambour; j'ai introduit dans chacun d'eux 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique décime et 1^{cc}.5 d'acétate de difluoréthyle. Les tubes furent fermés à l'aide de bouchons paraffinés.

Le tambour, fixé sur un axe horizontal, fut immergé dans un thermostat chauffé à 25° et animé d'un mouvement de rotation continu. A des intervalles déterminés, je retirais un des tubes, je filtrais son contenu pour retenir l'éther non dissous et je prélevais 20 centimètres cubes du liquide filtré, dans lesquels je titrais l'acide formé par la baryte. Après trente-six heures environ, tout l'éther est saponifié.

Pour déterminer la concentration de la solution saturée d'éther, j'ai opéré dans les mêmes conditions, mais avec de l'eau pure comme dissolvant. Après avoir laissé l'acétate de difluoréthyle au contact de l'eau pendant six heures, j'ai filtré et j'ai ajouté à 20 centimètres cubes de la solution une quantité de baryte tirée plus que suffisante pour saponifier tout l'éther. Le liquide fut abandonné à lui-même pendant quarante-huit heures, le temps qui assure une saponification totale, puis l'excès de baryte fut titré par l'acide chlorhydrique décime.

J'avais reconnu que l'eau pure ne saponifie pas l'acé-

(754)

late de difluoréthyle d'une manière appréciable après six heures. En effet, la première goutte de baryte ajoutée à l'eau lui communiqua une réaction franchement alcaline.

J'ai préféré déterminer la solubilité comme je viens de le dire plutôt que de suivre la méthode généralement adoptée, qui consiste à prélever après quelques minutes l'un des tubes contenant l'acide chlorhydrique et l'éther mis en expérience pour y doser par saponification l'éther dissous. Quelques minutes ne suffisent en effet pas pour que la saturation de l'eau acidulée par l'éther soit complète, et des mesures de solubilité que j'ai faites m'ont prouvé que ce n'est qu'après plusieurs heures que l'eau est saturée d'éther.

On pourrait invoquer qu'en déterminant la solubilité dans l'eau plutôt que dans l'acide décime, j'ai introduit une cause d'erreur. On sait en effet, par les recherches de Rothmund (*), que les électrolytiques ont pour effet de diminuer la solubilité des non-électrolytes dans l'eau. Je ferai remarquer d'abord que cette action n'est guère sensible avec des solutions aussi étendues. J'ai de plus contrôlé l'exactitude du procédé opératoire de la manière suivante :

Un tube contenant de l'acide chlorhydrique décimé-normal et de l'éther fut maintenu pendant six heures à 25°, puis retiré du thermostat. J'ai filtré son contenu et neutralisé exactement par la baryte l'acide chlorhydrique et l'acide acétique qui s'étaient formés. J'obtiens une solution neutre et saturée d'acétate de difluoréthyle, à laquelle j'ajoutai immédiatement un grand excès de baryte, de manière à obtenir après quarante-huit heures une saponi-

(*) Zeitschr. für physik. Chem., Bd XXXIII, S. 401.

(755)

fication totale par la base. En dosant ensuite l'excès de base, je pouvais calculer la quantité d'éther dissous. Les deux manières d'opérer m'ont donné le même résultat.

Vingt centimètres cubes de solution saturée exigent 37^{cc}, 3 de baryte décime-normale pour la saponification de l'éther dissous. (Moyenne de cinq déterminations.) Un litre d'eau dissout donne 23^{gr}, 163 d'acétate de difluoréthyle.

Voici les résultats de trois séries de mesures de vitesse de saponification faites, la première à 25°2, les deux autres à 25°.

Température : 25° 2.

T en minutes.	$\frac{x}{t}$	K.
270'	0.4206	0.000444
560'	0.2534	0.000449
1425'	0.7453	0.000446
1780'	Il n'y a plus d'éther non dissous.	

Température : 25°.

T.	$\frac{x}{t}$	K.
940'	0.4340	0.000396
353'	0.2330	0.000402
1380'	0.5550	0.000402
1740'	Il n'y a plus d'éther non dissous.	

T.	$\frac{x}{t}$	K.
300'	0.4172	0.000393
560'	0.2397	0.000440
1440'	0.5780	0.000402

Moyenne des deux dernières séries : K = 0.0004013

(756)

Comme on le voit, les différentes valeurs trouvées pour k ne s'écartent guère sensiblement les unes des autres; la première est cependant toujours un peu plus petite que les suivantes; ce fait provient sans doute de ce qu'au début de l'expérience, la saturation de la solution aqueuse n'est pas parfaite, ce qui doit ralentir la vitesse de saponification. Cette cause d'erreur se fait surtout sentir sur la première mesure.

M. de Hempinne a pris pour unité de temps cinq minutes et il a calculé les valeurs de la constante en se servant des logarithmes ordinaires. Pour que les résultats auxquels il est arrivé fussent comparables aux miens, je devais donc multiplier ces derniers par

$$5 \times 0.4345 = 21.715.$$

La constante de saponification de l'acétate de difluoréthyle ainsi modifiée devient égale à

$$0.0008707.$$

Elle s'écarte considérablement de celles que M. de Hempinne a trouvées pour les alcools primaires qu'il a étudiés. Elle se rapproche fortement de la valeur trouvée par Löwenherz pour l'acétate de phényle, qui aurait à 25° une constante de vitesse de saponification égale à 0.00086.

Le caractère acide de l'alcool bifluoré est donc de même ordre que celui du phénol, ce qui concorde bien avec ce que nous avons vu plus haut de l'action de l'alcool bifluoré sur les bases.

L'alcool bifluoré se combine au chlorure de calcium et

(757)

diffère en cela de l'alcool bichloré décrit par M. Delacroix (*).

Il brûle avec une flamme presque incolore en répandant des fumées d'acide fluorhydrique. Ses vapeurs attaquent le verre à une température élevée. Comme l'angle fluoré est beaucoup plus résistant que l'angle chloré ou bromé, l'alcool bifluoré n'est pas décomposé par une solution ammoniacale de nitrate d'argent qu'il ne réduit pas.

L'alcool bifluoré se laisse facilement oxyder par un mélange de bichromate de potassium et d'acide sulfurique pour donner naissance à de l'acide difluoracétique. Si on laisse couler la solution sulfurique d'acide chromique dans l'alcool étendu à 40 %, il se produit une élévation de température qui peut porter le liquide à l'ébullition. L'oxydation se fait aussi très bien par le permanganate de potassium. Je ne m'étendrai pas davantage ici sur la formation de l'acide difluoracétique, dont je réserve l'étude pour un travail prochain.

Je dois faire remarquer que je ne suis pas parvenu jusqu'ici à obtenir le produit d'oxydation intermédiaire : l'aldéhyde bifluoré. Tous les essais que j'ai tentés dans ce but ne m'ont donné que de l'acide difluoracétique.

J'avais d'abord opéré de la manière suivante : Je versais dans un ballon opéré à 20 % d'alcool bifluoré et la quantité théorique de bichromate de potassium. Le ballon était relié par l'intermédiaire d'un réfrigérant à un tube en U fortement refroidi destiné à condenser les

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XIII, n° 3, 1887.

(758)

vapeurs d'aldéhyde. A l'aide d'un entonnoir à robinet, je laissais couler goutte à goutte de l'acide sulfurique dans le ballon. L'introduction de l'acide provoquait une réaction violente et l'on percevait nettement l'odeur de l'aldéhyde à l'orifice de l'appareil tout au début de l'opération. Mais cette odeur disparaissait rapidement et il ne se condensait rien dans le tube en U.

En distillant ensuite, j'ai recueilli entre 90° et 100° une partie de l'alcool bifluoré inaltéré, tandis que le reste était passé à l'état d'acide difluoracétique.

Pfeiffer ayant montré que dans la préparation de l'isobutyl-aldéhyde (*) il se passe un phénomène analogue, que l'on évite en remplaçant le mélange de bichromate et d'acide sulfurique par de l'acide chromique, j'ai essayé de faire de même, mais sans plus de succès.

Voici le résultat d'une opération :

Vingt grammes d'anhydride chromique pur et sec ont été dissous dans 100 centimètres cubes d'eau et additionnés de 30 centimètres cubes d'acide sulfurique. Cette solution fut refroidie avant l'emploi.

D'autre part, j'ai introduit dans le ballon de l'appareil que j'ai décrit plus haut, une dissolution de 24^{gr}, 5 d'alcool bifluoré dans 50 centimètres cubes d'eau. J'ai laissé arriver ensuite très lentement les premières gouttes de la solution sulfurique d'acide chromique. J'opérais donc toujours en présence d'un excès d'alcool. A la température ordinaire, la réaction ne se fait guère ; mais la réduction devient immédiate à 80°.

(*) *Berichte*, L. V, p. 609.

(759)

Au début, j'ai perçu une légère odeur d'aldéhyde. Après introduction de tout le mélange oxydant, j'ai chauffé à 100°. Il a distillé 11^{gr}, 4 d'un produit que j'ai rectifié après dessiccation et qui m'a donné 10^{gr}, 6 d'alcool fluoré inaltéré.

J'ai ensuite distillé dans le vide jusqu'à sécher le résidu non volatil à 100° sous la pression atmosphérique. J'obtins un liquide à réaction fortement acide, qui fut neutralisé par une solution titrée de carbonate de sodium. La quantité d'acide difluoracétique formée correspondait à 11^{gr}, 7 d'alcool bifluoré. Le sel de sodium fut isolé et pesé ; cette opération contrôla le dosage d'alcool bifluoré oxydé. Si l'on tient compte du fait qu'une séparation par distillation ne saurait être rigoureusement quantitative, on reconnaît que dans l'expérience que je viens de décrire, la moitié de l'alcool a été oxydée à fond, l'autre restant inaltérée.

Je n'ai pas mieux réussi avec de l'anhydride chromique sec agissant sur l'alcool pur ; la réaction est trop vive. Le permanganate de potassium en solution acide ne vient pas non plus ; de même le mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

J'ai donc dû renoncer jusqu'à présent à obtenir la difluoraldéhyde, mais je n'ai pas abandonné mes recherches.

L'alcool bifluoré est attaqué avec violence par le pentachlorure de phosphore.

Il se produit un liquide très volatil qu'il est fort malaisé de retenir dans des tubes condenseurs, à cause des grandes quantités d'acide chlorhydrique qui s'échappent inmulteusement.

(760)

J'ai fait couler lentement l'alcool biftluoré sur du pentachlorure de phosphore, recouvert de xylol pour modifier la réaction. Les gaz qui s'échappaient étaient recueillis dans deux tubes en U soigneusement refroidis. Le premier contenait de l'eau et était destiné à absorber l'acide chlorhydrique; le second, plongé dans un mélange réfrigérant, servait à retenir le chlorure formé.

Malgré ces précautions, je n'ai pu isoler que très peu de l'éther chloré; il est presque complètement perdu à cause de la violence de la réaction qui empêche une condensation efficace.

Le chlorure de difluoréthyle est un liquide plus lourd que l'eau, qui bout à 36°. Je n'en ai pu réunir une quantité suffisante pour faire l'étude de ses propriétés chimiques.

Dé même que dans les acides gras substitués, le remplacement du chlore par le fluor ne produit pas dans l'alcool l'abaissement régulier de 43° que l'on observe pour les dérivés des hydrocarbures. L'alcool biftluoré bout à 146°, l'alcool biftluoré à 95°, 5.

La substitution de chaque atome de chlore produit donc une chute de température à 23°. Cet abaissement de température est de 30° pour l'éther acétique. Ces valeurs se rapprochent de celles que j'ai observées pour l'acide fluoracétique (*).

Dans un prochain mémoire, je décrirai les amines dérivées de l'alcool éthylique biftluoré.

(*) *Bull. de l'Acad. roy. de Belgique*, 3^e sér., t. XXXI, p. 575, 1895.

(761)

Influence de la pression sur la propagation de l'explosion dans les gaz; par Alex. de Hempinne.

Si l'on porte à une certaine température une portion d'un mélange gazeux de composition convenable, la combinaison des gaz se fait avec plus ou moins d'énergie et dégage parfois une chaleur suffisante pour porter successivement tous les points de la masse à une température élevée; la combinaison s'effectue alors de proche en proche, avec une rapidité qui dépend de la nature des gaz et des conditions de l'opération.

La température et la pression exercent une grande influence sur le phénomène de l'explosion; nous nous proposons d'étudier particulièrement l'influence de ce dernier facteur, tantôt en opérant à des pressions très faibles, puis sur quelques mélanges à des pressions élevées.

Sur la pression limite à laquelle l'explosion n'a plus lieu.

Nous avons fait ces expériences au moyen de l'appareil représenté figure 1. Il se compose d'un tube en verre T, long d'environ 50 centimètres sur 20 millimètres de diamètre; en a et b se trouvent soudés deux fils de platine dont les pointes sont distantes d'environ 2 millimètres. En R se trouve un robinet; en C, on fixe un long tube en caoutchouc L qui est fixé, d'autre part, sur un récipient A plein de mercure. B est un tube en verre de